

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07326635

PUBLICATION DATE : 12-12-95

APPLICATION DATE : 31-05-94

APPLICATION NUMBER : 06118179

APPLICANT : HITACHI CHEM CO LTD;

INVENTOR : YOSHIDA MORITOSHI;

INT.CL. : H01L 21/52 C09J163/10

TITLE : ADHESIVE AGENT AND SEMICONDUCTOR DEVICE

ABSTRACT : PURPOSE: To provide adhesive agent which reduces generation of reflow crack at the time of solder reflow, and can improve the reliability as a semiconductor device, when it is used as the die bonding material of a semiconductor device.

CONSTITUTION: The adhesive agent contains the following; (1) reaction product of acrylonitrile-butadiene copolymer having carboxylic radical on the end, and organic compound having acrylic radical or methacrylic radical and epoxy radical, (2) organic compound having acrylic radical or methacrylic radical, and (3) free-radical polymerization initiator. A semiconductor element is bonded to a retaining part member by using the adhesive agent.

COPYRIGHT: (C) JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-326635

(43) 公開日 平成7年(1995)12月12日

(51) IntCl ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/52	E			
C 0 9 J 163/10	J F M			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-118179

(22) 出願日 平成6年(1994)5月31日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 竹田 淳

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 市村 啓雄

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 吉田 守利

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 接着剤および半導体装置

(57) 【要約】

【目的】 半導体装置のダイボンディング剤として使用した場合に、半田リフロー時のリフロークラックの発生を低減し、半導体装置としての信頼性を向上させることができる接着剤を提供する。

【構成】 (1) 末端にカルボキシ基を有するアクリロニトリルブタジエン共重合体及びアクリル基又はメタクリル基とエポキシ基を有する有機化合物の反応生成物、(2) アクリル基又はメタクリル基を有する有機化合物および(3) 遊離ラジカル重合開始剤を含有してなる接着剤ならびにこの接着剤を用いて半導体素子を支持部材に接合してなる半導体装置。

(2)

特開平7-326635

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 末端にカルボキシル基を有するアクリロニトリルブタジエン共重合体及びアクリル基又はメタクリル基とエポキシ基とを有する有機化合物の反応生成物、(2) アクリル基又はメタクリル基を有する有機化合物ならびに(3) 遊離ラジカル重合開始剤を含有してなる接着剤。

【請求項2】 さらに充填剤を含有してなる請求項1記載の接着剤。

【請求項3】 充填剤が銀粉である請求項2記載の接着剤。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の接着剤を用いて半導体素子を支持部材に接着してなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は接着剤および半導体装置に関し、さらに詳しくはリフローソルダリング時にリフロークラックの無い高信頼性の半導体装置を得ることができる接着剤およびこれを用いた半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体装置を製造する際の半導体素子のリードフレーム(支持部材)の接合方法として、

(1) 金-シリコン共晶等無機材料を接着剤として用いる方法、(2) エポキシ樹脂系、ポリアミド樹脂系等の有機材料等に銀粉等を分散させてペースト状態とし、これを接着剤として用いる方法などがある。しかしながら、前者の方法ではコストが高く、350℃～400℃程度の高い熱処理が必要であり、また接着剤が硬く、熱応力によってチップの破壊が起こるため、最近では銀粉を含んだ銀ペーストを用いる後者の方法が主流となっている。この方法は、一般に銀ペーストをディスプレイャーやスタンピングマシンを用いてリードフレームのダイパッドに塗布した後、半導体素子をダイボンディングし、加熱硬化させて接着するものである。加熱硬化の方法としては、オープン中で硬化させるパッチ方式と、加熱されたプレート上で硬化させるインライン方式とがある。さらにこの半導体装置は、外部を封止材により封止後、基板上に半田付けされ実装される。現在、高密度、高効率の実装のため、半田実装は半導体装置のリードフレームを基板に直接半田付けする面付け実装法が主流となっている。半田実装には、基板全体を赤外線などで加熱するリフローソルダリングが用いられ、パッケージは200℃以上の高温に加熱される。このため、パッケージ内部、特に接着層中または封止材中に含まれる水分が気化してダイパッドと封止材の間に回り込み、パッケージにクラック(リフロークラック)が生じ、半導体装置の信頼性が低下する欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記の従来

2

技術の欠点を除去し、リフロークラックの無い接着剤およびこれを用いた半導体装置を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(1) 末端にカルボキシル基を有するアクリロニトリルブタジエン共重合体及びアクリル基又はメタクリル基とエポキシ基とを有する有機化合物の反応生成物、(2) アクリル基又はメタクリル基を有する有機化合物および(3) 遊離ラジカル重合開始剤を含有してなる接着剤ならびにこの接着剤を用いて半導体素子を支持部材に接合してなる半導体装置に関する。

【0005】 本発明に用いられる末端にカルボキシル基を有するアクリロニトリルブタジエン共重合体は、既に公知の化合物であり、例えば液体ポリブタジエンCTBN-1300×31、CTBN-1300×8(いずれも宇部興産社製)などが挙げられる。

【0006】 本発明に用いられるアクリル基又はメタクリル基とエポキシ基とを有する有機化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。

【0007】 本発明における反応生成物は、前記の末端にカルボキシル基を有するアクリロニトリルブタジエン共重合体と、前記のアクリル基又はメタクリル基とエポキシ基を有する有機化合物とを10/90～90/10(重量部)の比率で、80℃～120℃で30分～6時間程度反応させて得られる。反応時に必要に応じて溶媒を使用してもよい。溶媒としては、ブチルセロソルブ、カルピトール、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸カルピトール、エチレングリコールジエチルエーテル、 α -テルピネオールなどの比較的沸点の高い有機溶剤を用いることができる。

【0008】 本発明に用いられるアクリル基またはメタクリル基を有する有機化合物も既に公知の化合物であり、例えば脂環式アクリレートFA-513A、脂環式メタクリレートFA-513M(日立化成工業社製)、脂環式シアクリレートR-684(日本化薬社製)、脂肪族シアクリレートHDDA(日本化薬社製)、脂肪族ジメタクリレートSR-2000A(SARTOMER社製)、NPG、1.3BG、4G、10G(新中村化学社製)、芳香族ジメタクリレートBPE-100、BPE-200、BPE-500、BPE-1300(新中村化学社製)などが挙げられる。

【0009】 本発明の遊離ラジカル重合開始剤には、特に制限はないが、例えばパークミルド、ナイパーD(いずれも日本油脂社製)などが挙げられる。

【0010】 上記の末端にカルボキシル基を有するアクリロニトリルブタジエン共重合体、アクリル基又はメタクリル基とエポキシ基とを有する有機化合物、アクリル基又はメタクリル基を有する有機化合物および遊離ラジカル重合開始剤は二種以上を組み合わせ用いてもよ

(3)

特開平7-326635

3

い。

【0011】本発明においては、耐リフロックラックの点から上記の反応生成物100重量部に対してアクリル基またはメタクリル基を有する有機化合物を50~400重量部および遊離ラジカル重合開始剤を0.1~10重量部の範囲で用いることが好ましい。

【0012】本発明になる接着剤には必要に応じて、シリカ粉、アルミナ粉、銀粉等の充填剤が用いられ、銀粉が好ましく、粒径、形状等に制限はなく、フレーク状、樹枝状、球形、不定形等が使用可能である。例えば、シルベストTCG-1（徳力化学研究所製）、シルフレークAgc-A（福田金属粉工業社製）などが挙げられる。充填剤は、通常接着剤に対して50~85重量%の範囲で用いられる。

【0013】本発明になる接着剤は、さらに必要に応じてKBM-573（信越化学社製）などのシランカップリング剤、チタンカップリング剤などの接着力向上剤、アニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などの濡れ性向上剤、シリコン油などの消泡剤等を適宜添加することができる。

【0014】本発明になる接着剤は、例えば前記の末端にカルボキシ基を有するアクリロニトリルブタジエン共重合体、前記のアクリル基又はメタクリル基とエポキシ基を有する有機化合物および必要に応じて前記の有機溶媒とをフラスコ内で80℃~120℃の温度で反応させてワニスとし、このワニスにアクリル基又はメタクリル基を有する有機化合物および遊離ラジカル重合開始剤および必要に応じて充填剤を混合して得られる。混合装置としては、例えば三本ロール、プラネタリミキサ、らい

かい機、ボールミルなどが挙げられる。本発明になる接着剤は、半導体素子をリードフレームなどの支持部材に接着させる際に用いられる半導体素子用接着剤として用いることが好ましい。

【0015】本発明になる接着剤を用いた半導体装置は、以下の製造工程を経て製造される。すなわち、リードフレームなどの支持部材に本発明の接着剤を注射筒を用いたディスペンス法、スタンピング法、スクリーン印刷などにより塗布した後、半導体装置を圧着し、その後熱風循環式乾燥機、ヒートブロックなどの加熱装置を用いて加熱硬化して半導体素子を支持部材に接合し、その後通常のワイヤボンディング工程、封止工程を経て半導体装置とされる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

CTBN-1300×8（液状ポリブタジエン、宇部興産社製商品名）20重量部にグリシジルメタクリレート10重量部および酢酸ブチルセロソルブ10重量部を加え、100℃に加熱して1時間攪拌してワニスを得た。その後25℃まで冷却し、R-684（脂環式ジアクリ

4

レート、日本化薬社製商品名）、パークミルD（ラジカル重合開始剤、日本油脂社製商品名）銀粉TCG-1（徳力化学研究所製商品名）を表1に示す配合比（重量部、以下同じ）でらいかい機により混合し、接着剤を得た。この接着剤を用い、下記の半田リフロックラック試験を行った。試験結果を表1に示す。

【0017】実施例2

CTBN-1300×8（液状ポリブタジエン、宇部興産社製商品名）20重量部にグリシジルメタクリレート5重量部および酢酸ブチルセロソルブ10重量部を加え、100℃に加熱して1時間攪拌してワニスを得た。その後25℃まで冷却し、SR-2000A（脂肪族ジメタクリレート、SARTMER社製商品名）、パークミルD（ラジカル重合開始剤、日本油脂社製商品名）および銀粉TCG-1（徳力化学研究所製商品名）を表1に示す配合比でらいかい機により混合し、接着剤を得た。この接着剤を用い、下記の半田リフロックラック試験を行った。試験結果を表1に示す。

【0018】実施例3

CTBN-1300×31（液状ポリブタジエン、宇部興産社製商品名）20重量部にグリシジルメタクリレート10重量部および酢酸ブチルセロソルブ10重量部を加え、100℃に加熱して1時間攪拌してワニスを得た。その後25℃まで冷却し、FA-513A（脂環式アクリレート、日立化成工業社製商品名）、パークミルD（ラジカル重合開始剤、日本油脂社製商品名）および銀粉TCG-1（徳力化学研究所製商品名）を表1に示す配合比でらいかい機により混合し、接着剤を得た。この接着剤を用い、下記の半田リフロックラック試験を行った。試験結果を表1に示す。

【0019】比較例1

YDCN-702S（クレゾールノボラック樹脂、東都化成工業社製商品名）30重量部にH-1（フェノールノボラック樹脂、明和化成工業社製商品名）10重量部および酢酸ブチルセロソルブ10重量部を加え、80℃に加熱して1時間攪拌してワニスを得た。その後25℃まで冷却し、キュアソール2P4MHZ（イミダゾール四国化成工業社製商品名）、銀粉TCG-1（徳力化学研究所製商品名）を表1に示す配合比でらいかい機により混合し、接着剤を得た。この接着剤を用い、下記の半田リフロックラック試験を行った。試験結果を表1に示す。

【0020】比較例2

エビコート1001（ビスA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ社製商品名）35重量部にH-1（フェノールノボラック樹脂、明和化成工業社製商品名）10重量部および酢酸ブチルセロソルブ10重量部を加え、80℃に加熱して1時間攪拌してワニスを得た。その後25℃まで冷却し、キュアソール2P4MHZ（イミダゾール四国化成工業社製商品名）、銀粉TCG-1（徳力化

(4)

特開平7-326635

5

半田研究所製商品名)を表1に示す配合比でらいかい糊により混合し、接着剤を得た。この接着剤を用い、下記の半田リフロークラック試験を行った。試験結果を表1に示す。

【0021】半田リフロークラック試験方法

実施例および比較例により得た接着剤を用い、下記リードフレームとシリコンチップを、下記の硬化条件により硬化し接着した。その後日立化成工業社製エポキシ封止材(商品名CEL-4620)により封止し、半田リフロー試験用パッケージを得た。そのパッケージを温度および湿度がそれぞれ85℃、85%の条件に設定された恒温恒湿槽中で48時間吸湿させた。その後215℃/*

6

*90秒のリフロー条件で半田リフローを行い、パッケージの外部クラックの発生数を顕微鏡(倍率:15倍)で観察した。5個のサンプルについてクラックの発生したサンプル数を示す。

チップサイズ:8mm×10mm

パッケージ:QFP、14mm×20mm×2mm

フレーム:42アロイ

硬化条件:180℃まで30分で昇温、180℃で1時

間硬化

【0022】

【表1】

表 1

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
CTBN-1300×8	20	20	—	—	—
CTBN-1300×31	—	—	20	—	—
グリンジルアクリレート	10	—	—	—	—
グリンジルメタクリレート	—	5	10	—	—
R-684	10	—	—	—	—
SR-2000A	—	20	—	—	—
PA-513A	—	—	10	—	—
パークミルド	0.5	0.5	0.5	—	—
YDCN-702S	—	—	—	30	—
エビコート1001	—	—	—	—	35
H-1	—	—	—	10	10
2P4MHZ	—	—	—	0.5	0.5
TCG-1	80	80	80	80	80
耐熱ブチルセロソルブ	10	10	10	10	10
外部クラック(発生数)	0/5	0/5	0/5	5/5	6/5

【0023】表1により、比較例ではすべてのパッケージに外部クラックが発生し、半導体装置の信頼性低下につながるが、本発明の接着剤によれば、パッケージの外部クラックの発生が抑制され、信頼性の高いパッケージが得られることが示される。

【0024】

【発明の効果】本発明になる接着剤は、半導体装置のダイボンディング剤として使用した場合に、半田リフロー時のペースト層の剥離を抑えることができ、リフロークラックの発生を低減し、半導体装置としての信頼性を向上させることができる。